

令和 5 年 6 月 14 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02080

研究課題名（和文）電場印加、電荷注入による熱伝導性変調機構の解明と新規熱伝導制御法の開発

研究課題名（英文）Development of novel heat conduction control method on the basis of the clarification of thermal transport modulation by external electric field and charge injection

研究代表者

志賀 拓磨 (Shiga, Takuma)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・主任研究員

研究者番号：10730088

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,700,000円

研究成果の概要（和文）：熱伝導を決定するフォノンの熱容量、群速度、及び緩和時間と原子間相互作用変調の関連メカニズムを明らかにするべく、本研究では非調和格子動力学法に基づきフェルミ面近傍の電子状態の変調または低次元化がフォノン輸送特性に与える影響を解析にした。ひずみにより誘起されるフォノン分散関係の変調及び、低次元化により顕在化する表面フォノンが熱伝導に寄与するテラヘルツ領域のフォノン-フォノン散乱の散乱位相空間を大幅に変調し、材料全体の熱伝導を強く律速することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

熱伝導を担うテラヘルツ領域のフォノンの平均自由行程や波長は短いため、構造によって自在に熱伝導を制御することは容易でない。本研究で明らかにした電場や機械ひずみなどの外場や低次元化による電子状態変調や表面フォノンによる熱伝導変化メカニズムは、原子間相互作用変調を介した新たなテラヘルツフォノン制御の創生に繋がるものである。さらに、本研究で得られた熱伝導変化機構に基づいた機械学習による材料探索を実施することで、大幅で可変な熱伝導率変化を実現する低次元材料の発見も期待できる。

研究成果の概要（英文）：In order to reveal how modulation of interatomic interactions correlates to heat capacity, group velocity, and relaxation time determining phonon transport, we have analyzed the impacts of the change of electric states around Fermi energy and low dimensionality on thermal transport characteristics by anharmonic lattice dynamics. We found that modulation of phonon dispersion relation induced by mechanical strain and surface phonons yielded by low dimensionality largely modulate scattering phase spaces of phonon-phonon scattering and suppresses the overall heat conduction in materials.

研究分野：フォノン熱工学

キーワード：ナノスケール熱伝導 低次元材料 第一原理非調和格子動力学法 ナノ・マイクロ加工 ラマン測定

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

高熱伝導率化や超断熱化等の熱特性や熱スイッチング等の熱機能特性を既存材料やデバイスで発現するためには、拡散性が強く制御が難しいフォノン(格子振動の集団励起)の輸送を効果的に制御する方法を確立する必要がある。フォノンは一般に粒子として取り扱われるが、微小空間においてフォノンの波動性が顕在化することから、フォノンの粒子性と波動性の両方の性質を利用した輸送制御が注目されている。ナノ・マイクロスケールの構造制御による粒子性・波動性を利用したフォノンエンジニアリングが実施され、低周波数など一部のフォノン制御は成功しているものの、熱伝導に寄与するテラヘルツ領域のフォノン(熱フォノン)制御には課題が残る。フォノンによる熱伝導率はフォノン同士の散乱のほか、フォノンの分散関係(周波数・波長特性)によって決まることが知られている。原子間相互作用のうち、調和(線形)バネ定数が分散関係、非調和バネ定数がフォノン同士の散乱に主に寄与することから、原子間相互作用変調を利用することで新しい熱フォノン制御基盤の創生が期待できる。

### 2. 研究の目的

フォノン輸送特性が原子間相互作用で決まることに着目し、本研究では電場や機械ひずみ、及び表面効果が熱フォノン輸送に与える影響を明らかにし、熱フォノン制御に向けた指針を得ることを目的とした。

### 3. 研究の方法

フォノン輸送解析では ShengBTE や ALAMODE をベースとする home-made の非調和格子動力学法を用いた。調和または三次非調和原子間力定数は Quantum Espresso または LAMMPS を用いて第一原理的もしくは古典的に得た。

### 4. 研究成果

#### 4-1. 外場を利用した熱伝導制御

グラファイト層間化合物(GIC)ではグラファイト(ホスト)と、層間に周期的に挿入された原子や分子(ゲスト)間の電子のやり取りによってゲストの種類に依存したユニークな電子的特性を示す。積層方向に機械ひずみを印加することで、ホスト・ゲスト間の電気的な相互作用が変化し、原子間の調和・非調和のバネ定数が変わることが期待できる。本項目ではアルカリ金属をゲストとする  $KC_8$  と  $LiC_6$  の GIC を対象とし、第一原理に基づいて機械ひずみが面内と積層方向の熱伝導に及ぼす影響を調べた。積層方向に圧縮ひずみを 10%まで印加した  $KC_8$  のフォノン分散関係を計算した結果、ひずみ印加によって積層方向(-Z)の低周波数音響モードの周波数が増加することに加えて、フラットバンドの解消やハードニングなど面内のフォノン分散関係が変調されることがわかった(図1)。熱伝導に関して、ひずみ量の増加に従い積層方向の熱伝導率は3倍増加する一方で、積層方向に垂直な面内方向の熱伝導率は30%減少することがわかった。同様の計算を  $LiC_6$  に対して行なった結果、積層方向は同様にひずみ量の増加に伴い増加する一方、面内方向の熱伝導率も増加することが分かり、ゲストの種類によって面内の熱伝導性が異なることが明らかになった。今年度中に本研究成果をまとめ、論文投稿する予定である。

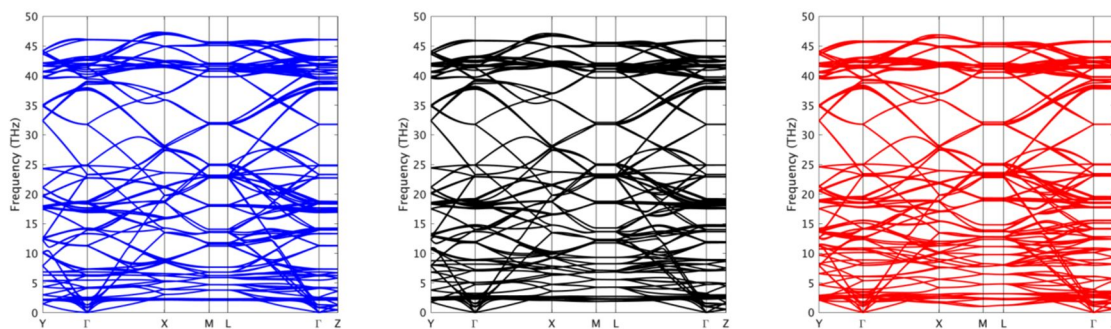


図1 面外ひずみに対する  $KC_8$  のフォノン分散関係(左:ひずみなし、中央:面外ひずみ5%、右:面外ひずみ10%)

#### 4-2. 表面を利用した熱伝導制御

シリコン薄膜を対象として低次元化により顕在化するフォノン分散関係の変調が熱伝導に及ぼす影響を非調和格子動力学法を用いて評価した。非調和格子動力学法に必要な調和・非調和原子間力定数の計算には、バルクシリコンの振動特性を再現するようにパラメータが最適化された

Stillinger-Weber ポテンシャルを用いた。自立した極薄膜シリコンの表面の面方位は(100)、(110)、(111)とし、フォノンの緩和時間は三次非調和原子間力定数を用いた一次の摂動論に基づき、表面と垂直な二次元ブリュアンゾーンを等方的に区切ることによって計算した。膜厚が0.55 nmと5.5 nmの極薄膜シリコンのフォノン分散関係を図2に示す。膜厚の増加に伴い、表面方向に並行な横波音響モードの波数依存性が波数の二乗から線形に変化し、二次元的から三次元的に振動状態が変化することがわかった。図2中の $S_1$ から $S_5$ でラベルされた5つのモードは表面に局在した表面フォノンである。

異なる三つの表面方位に対して、300 Kで計算した極薄膜シリコンの面内熱伝導率を図3に示す。(110)面方位では面内構造が異方的であることから、 $x$ 方向と $y$ 方向の熱伝導率を平均化した。全体として、面内熱伝導率は膜厚の増加に伴い減少することがわかる。(100)面方位では先行研究と同様に1 nmから2 nmの膜厚域において熱伝導率低減にプラトーがあることを確認した。(111)面の熱伝導率低減は他の面と異なり、この挙動は従来の薄膜熱伝導理論(Fuchs-Sondheimer)では説明できないことが明らかになった。このことから、いずれの面方位においても、表面フォノンが熱伝導率の膜厚依存性に寄与する可能性がある。

3 フォノン散乱は(1)表面に振動が局在する内フォノンのみが寄与する場合、(2)表面フォノンのみが寄与する場合、(3)両者が寄与する場合の3つに分類される。(3)の散乱チャンネルを切ることで表面フォノンが熱伝導に与える影響を評価した。この評価においてそれぞれの固有モードが表面フォノンであるかどうかを判断する必要がある。そこで、振動の局在を示す指標である原子参加率(atomic participation ratio)を用いて、表面フォノンを同定した。

(3)の散乱チャンネルを切断した場合の面内熱伝導率の膜厚依存性を図4に示す。チャンネルを切断することにより、いずれの面方位でも熱伝導率が上昇した。緩和時間の周波数依存性を計算したところ、表面フォノン以外のフォノンモードの緩和時間が(3)の散乱チャンネル切断後、1.5倍ほど増加する結果が得られた。周波数帯や状態密度を鑑みると、表面フォノン以外のフォノンモードが薄膜熱伝導に寄与することから、表面フォノンが極薄膜材全体の熱伝導を抑制するといえる。

(100)面及び(111)面の低エネルギー表面フォノンが他のフォノンとどのように散乱するかを

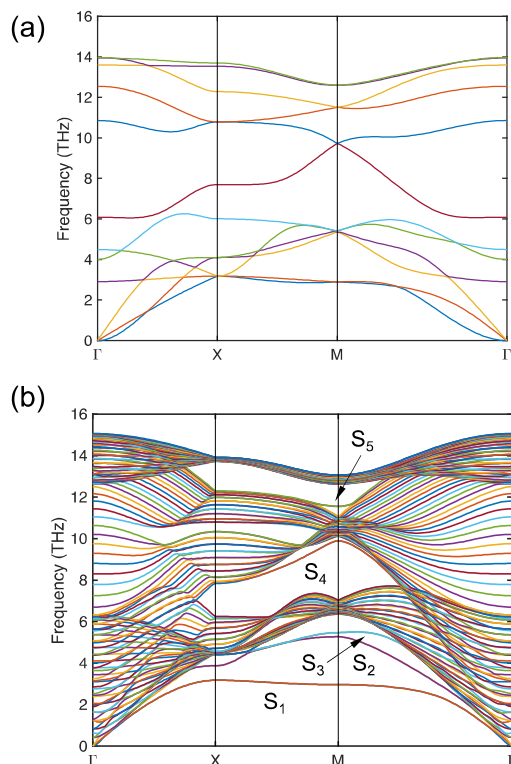


図2 膜厚0.55 nm(a)、5.5 nm(b)の極薄膜自立シリコンのフォノン分散関係。図(b)中の $S_1$ から $S_5$ のラベルは表面フォノンを示す。

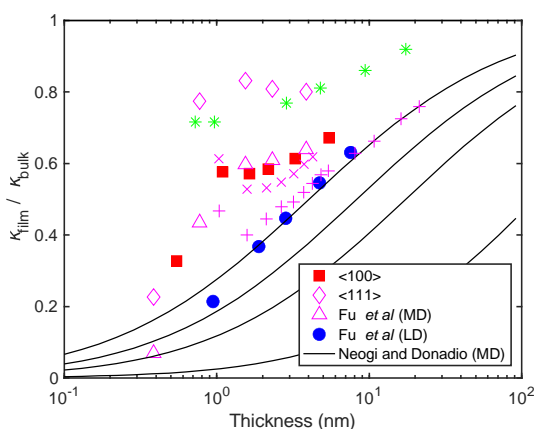


図3 300 Kにおける異なる面方位・膜厚のシリコン極薄膜材の熱伝導率

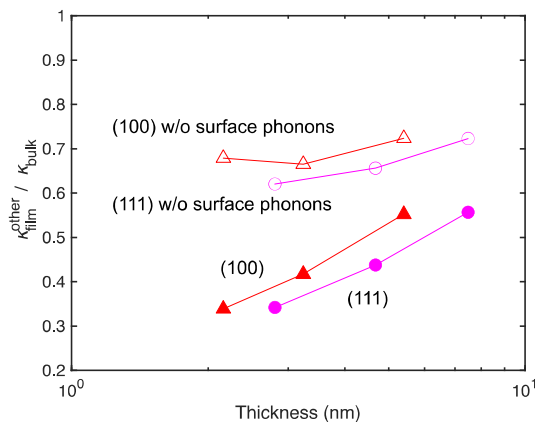


図4 表面フォノンによる散乱の効果を除いた場合のシリコン極薄膜材の熱伝導率

調べたところ、(100)面では二つの表面フォノンと 6 THz 近傍のフォノンの散乱が(3)のチャンネル全体の 20%を占めることがわかった。一方、(111)面では二種類の低周波数表面フォノンとそれ以外のフォノンの散乱が 40%占めることがわかった。

極めて薄い膜厚を除き、表面フォノンの状態密度は膜厚に対してほぼ変化しないことから、膜厚が増加（比表面積が減少）すると表面フォノン散乱による熱伝導抑制効果も低減することが期待される。そこで(1)から(3)の散乱チャンネルの散乱頻度を膜厚に対して計算した（図 5）。(1)と(3)の散乱頻度は面方位に依らず膜厚の逆数に比例して減少することがわかった。この傾向に基づくと、散乱頻度全体のうち、(1)と(3)は 20 nm において 0.4%、5.7%であることがわかった。つまり、サブ 10 nm 膜厚においては表面フォノンの影響は無視できないことが明らかにあった。以上の研究成果は Physical Review B 誌に掲載された。

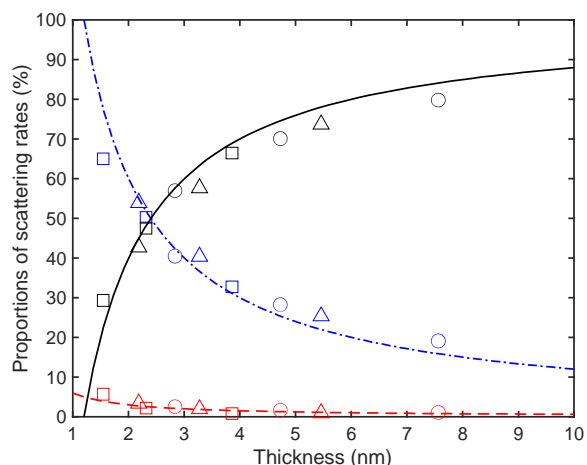


図 5 各散乱チャンネルの散乱頻度の膜厚依存性。波線、実線、一点波線はそれぞれ散乱チャンネル(1)、(2)、(3)を示す。三角、四角、丸のマーカはそれぞれ(100)、(110)、(111)面方位の結果を示す。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Morita Michimasa, Shiga Takuma	4. 巻 103
2. 論文標題 Surface phonons limit heat conduction in thin films	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.103.195418	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ichikawa Tatsuki, Minamitani Emi, Shigesato Yuzo, Kashiwagi Makoto, Shiga Takuma	4. 巻 11
2. 論文標題 How mass disorder affects heat conduction in ternary amorphous alloys	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 065026 ~ 065026
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0051285	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Tokunaga Takuro, Arai Masao, Kobayashi Kazuaki, Hayami Wataru, Suehara Shigeru, Shiga Takuma, Park Keunhan, Francoeur Mathieu	4. 巻 105
2. 論文標題 First-principles calculations of phonon transport across a vacuum gap	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.105.045410	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Mizoguchi Tomonari, Gao Yanlin, Maruyama Mina, Hatsugai Yasuhiro, Okada Susumu	4. 巻 107
2. 論文標題 Unconventional gapless semiconductor in an extended martini lattice in covalent honeycomb materials	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Physical Review B	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1103/PhysRevB.107.L121301	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ogura Hiroto, Kawasaki Seiya, Liu Zheng, Endo Takahiko, Maruyama Mina, Gao Yanlin, Nakanishi Yusuke, Lim Hong En, Yanagi Kazuhiro, Irisawa Toshifumi, Ueno Keiji, Okada Susumu, Nagashio Kosuke, Miyata Yasumitsu	4. 巻 17
2. 論文標題 Multilayer In-Plane Heterostructures Based on Transition Metal Dichalcogenides for Advanced Electronics	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Nano	6. 最初と最後の頁 6545 ~ 6554
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnano.2c11927	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Gao Yanlin, Okada Susumu	4. 巻 3
2. 論文標題 Field induced electron emission from graphene nanostructures	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nano Express	6. 最初と最後の頁 034001 ~ 034001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1088/2632-959X/ac8822	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Gao Yanlin, Maruyama Mina, Okada Susumu	4. 巻 61
2. 論文標題 Electrostatic properties of two-dimensional $C_{60}$ polymer thin films under an external electric field	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 075004 ~ 075004
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ac7762	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Gao Yanlin, Okada Susumu	4. 巻 125
2. 論文標題 Electronic properties of diamond nanowires under an external electric field	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Diamond and Related Materials	6. 最初と最後の頁 109029 ~ 109029
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.diamond.2022.109029	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -



〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 市川 達基、南谷 英美、山下 雄一郎、八木 貴志、重里 有三、柏木 誠、志賀 拓磨
2. 発表標題 Allen-Feldman理論に基づいた三元系アモルファス合金の熱伝導解析
3. 学会等名 第58回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takuro Tokunaga, Takuma Shiga, Masao Arai, Kazuaki Kobayashi, Wataru Hayami, Shigeru Suehara, Keunhan Park, Mathieu Francoeur
2. 発表標題 First-Principles Calculations of Acoustic Phonon Tunneling
3. 学会等名 2021 Summer Heat Transfer Conference (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 寺田 行彦、児玉 高志、千足 昇平、志賀 拓磨
2. 発表標題 カイラリティが異なる長尺な二層カーボンナノチューブのスペクトル熱輸送解析
3. 学会等名 熱工学コンファレンス2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tatsuki Ichikawa, Emi Minamitani, Yuichiro Yamashita, Takashi Yagi, Yuzo Shigesato, Makoto Kashiwagi, and Takuma Shiga
2. 発表標題 Modal analysis of spectral thermal conductivity of amorphous oxide alloys
3. 学会等名 Material Research Meeting 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 志賀 拓磨
2. 発表標題 アモルファス材のモーダル熱輸送解析の現状
3. 学会等名 日本学術振興会産学協力研究委員会 透明酸化物光・電子材料第166委員会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 志賀 拓磨, 小宅 教文, 渡邊 玲奈, 南谷 英美, 岡田 晋
2. 発表標題 面外ひずみがグラファイト層間化合物熱伝導に及ぼす影響
3. 学会等名 日本機械学会 熱工学コンファレンス2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takuma Shiga
2. 発表標題 Lattice dynamics study on the impacts of surface phonons and small-size air-hole on heat conduction in a two-dimensional phononic structure
3. 学会等名 The 13th Asian Thermophysical Properties Conference (ATPC2022)(国際学会) (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

Researchmap <a href="https://researchmap.jp/takumashiga">https://researchmap.jp/takumashiga</a>
--



6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	児玉 高志  (Kodama Takashi)  (10548522)	東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・特任准教授   (12601)	
研究分担者	千足 昇平  (Chiashi Shohei)  (50434022)	東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・准教授   (12601)	
研究分担者	岡田 晋  (Okada Susumu)  (70302388)	筑波大学・数理物質系・教授   (12102)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
米国	The University of Utah		